

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-104251

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/039  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)4月6日

7352-4M H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全11頁)

⑮ 発明の名称 新規なレジスト材料

⑯ 特 願 平2-224061

⑰ 出 願 平2(1990)8月24日

⑱ 発 明 者 浦 野 文 良 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
⑱ 発 明 者 中 畑 正 明 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
⑱ 発 明 者 藤 江 啓 利 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
⑱ 発 明 者 大 野 桂 二 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
⑲ 出 願 人 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

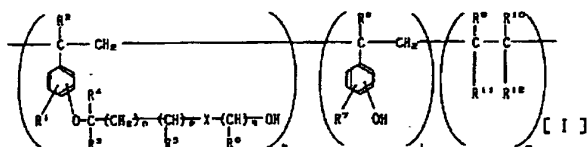
明 細 書

1. 発明の名称


新規なレジスト材料

2. 特許請求の範囲

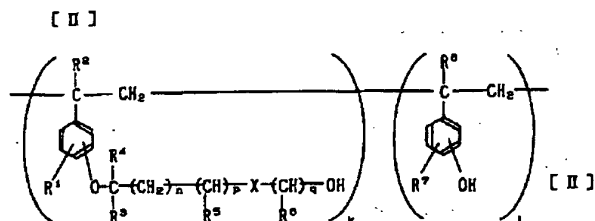
(1) 下記一般式[I]



〔式中、 $R^1, R^2, R^7$ 及び $R^8$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数の1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わし、 $R^3, R^4, R^5$ 及び $R^{10}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表わし、 $R^6$ 及び $R^9$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わし、また、 $R^3$ と $R^5$ は互いに結合してメチレン鎖を形成していても良く、

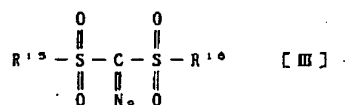
$R^{11}$ は水素原子、シアノ基又は  (但し、 $R^{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表わす。)を表わし、 $R^{12}$ は水素原子、シアノ基、水酸基又は $-COOR^{14}$  (但し、 $R^{14}$ は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のヒドロキシアルキル基又は炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基を表わす。)を表わし、 $X$ は単結合又は $-COO-$ を表わし、 $k$ は1以上の整数を表わし、 $l$ 及び $a$ は夫々独立して0又は1以上の整数を表わし(但し、 $0.05 \leq \frac{a}{k+1+a} \leq 0.50$ )、 $n$ は0又は1~4の整数を表わし、 $p$ 及び $q$ は夫々独立して0又は1~5の整数(但し、 $p+q \geq 1$ である)を表わす。〕で示される樹脂と、露光により酸を発生する感光性化合物と、この両者を溶解可能な溶剤とを含んであることを特徴とするレジスト材料。

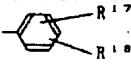
(2) 一般式[I]で示される樹脂が、下記一般式



(式中、 $R^1 \sim R^8$ ,  $X$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $n$ ,  $p$  及び  $q$  は前記と同じ。  
) で示される樹脂である請求項(1)に記載のレジスト材料。

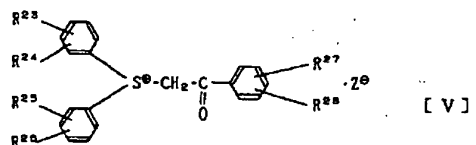
(3)露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式[III]



[式中、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は夫々独立して炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基又は  $-(CH_2)_r$ - (但し、 $R^{17}$  及び  $R^{18}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素

数は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子)を表わし、 $Y$  はカルボニル基、スルホニル基又はスルフィニル基を表わす。] で示される感光性化合物である請求項(1)又は(2)に記載のレジスト材料。

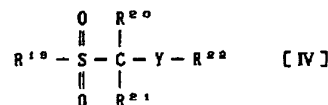
(5)露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式[V]



[式中、 $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$  及び  $R^{28}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表わし、 $Z^0$  はパークロレートイオン、 $p$ -トルエンスルホネートイオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオンを表わす。] で示される感光性化合物である請求項(1)又は(2)に記載のレジスト材料。

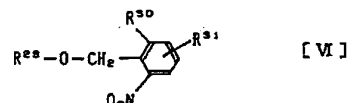
数1～10のハロアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基、水酸基又はシアノ基を表わし、 $r$  は0又は1～5の整数を表わす。)を表わす。] で示される感光性化合物である請求項(1)又は(2)に記載のレジスト材料。

(4)露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式[IV]



[式中、 $R^{19}$  は炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、又は $p$ -メチルフェニル基を表わし、 $R^{20}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表わし、 $R^{21}$  は水素原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表わし、 $R^{22}$  は炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基(置換基

(6)露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式[VI]



[式中、 $R^{30}$  はトリクロルアセチル基、 $p$ -トルエンスルホニル基、 $p$ -トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。] で示される感光性化合物である請求項(1)又は(2)に記載のレジスト材料。

(7)請求項(1)に記載のレジスト材料を基板上に成膜し、前記材料の膜を選択的に露光した後、加熱し、現像することにより露光部の前記の膜を除去し、未露光部の前記の膜よりなるフォトリソパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

(8)露光光源が*i*線光、遠紫外光又はKrFエキシマレーザ光である請求項(7)に記載のパターン

形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は半導体素子等の製造に於て用いられるレジスト材料に関する。詳しくは露光エネルギー源として400nm以下の光源、例えば365nmのi線光、300nm以下の遠紫外光、例えば248.4nmのKrFエキシマレーザー光、193nmのArFエキシマレーザー光等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト材料に関する。

#### [従来の技術]

近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々、短波長化し、今ではKrFエキシマレーザー(248.4nm)光が検討されるまでになってきている。しかしながらこの波長に適したレジスト材料は未だ適当なものが見出されていない。

例えば、KrFエキシマレーザー光に対してかなり感光性が高く、光透過率も良いと言われているM

Sci., 23巻, 1012頁(1983年)]、これに関して種々の報告がなされている。(例えば、米国特許第4,491,628号(1985年); 米国特許第4,603,101号(1986年); W.R.Brunsvoldら, SPIE's 1989 Sympo., 1086-40; T.Neenanら, SPIE's 1989 Sympo., 1086-01等)。しかしながら、これ等化学増幅型レジスト材料に使用される樹脂、例えば、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリ(p-ビニル安息香酸 tert-ブチル)、ポリ(メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)等はいずれも露光、加熱により二酸化炭素やイソブチレンの様なガス状化合物が多量に副生する事に起因してパターン形状が良くない。また、これらの樹脂はいずれも耐熱性が乏しい、基板との密着性が不良の為現像時に膜はがれし易い、芳香環に起因して248.4nm付近の光透過性が不十分である等の問題点を有しており、その結果としてパターン形成が難しい等の問題を生ずる。

P2400(シブレイ社製)を用いた場合、ベースポリマーのノボラック樹脂自身の露光光に対する大きな表面吸収や感光剤のナフトキノンジアド系化合物の光反応性が良くない為、現像後のパターン形状は非常に悪く使用出来ない。また、KrFエキシマレーザー光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4nm付近の光に対する透過性が高い樹脂と分子内に $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\ \parallel \quad | \quad \parallel \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ 基を有する感光性化合物より成る溶解阻害型のレジスト材料が開発されている。(例えば、特開平1-80844号公報; 特開平1-154048号公報; 特開平1-155338号公報; 特開平1-155339号公報; 特開平1-188852号公報; Y.Taniら, SPIE'S 1989 Sympo., 1086-03等)。これ等の溶解阻害型レジスト材料は共通して感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザー光用途には使用出来ない。また、近年、露光エネルギー量を低減させる手段として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され[H.Itoら, Polym.Eng.

#### [発明が解決しようとする問題点]

このように化学増幅型レジスト材料は高感度ではあるが上記した如き種々の問題点を有する為、これらの点を解決しない限り、即ち、樹脂の248.4nm付近の光透過性を改善し、耐熱性を向上させ、樹脂からガス状化合物を副生させず、更に基板との密着性を改善しない限り、これを使用に供し得ない。従って遠紫外光、KrFエキシマレーザー光やi線光に対し、高い光透過性を有し、耐熱性を有し、化学増幅の際、ガス状化合物を副生せず、且つ基板との密着性に優れた、高感度のレジスト材料が渴望されている現状にある。

#### [発明の目的]

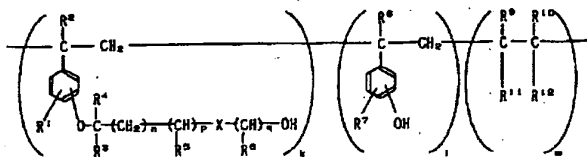
本発明は上記した如き状況に鑑みなされたものでi線光、遠紫外光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の露光に対し高い光透過性を有し、上記の露光光源や電子線、X線等の照射に対し高い感度を有し、耐熱性を有し、露光、加熱でガス状化合物を副生せず、且つ基板との密着性が極めて優れたレジスト材料と、これを用いた

パターン形成方法を提供することを目的とする。

### 「學問の構成」

上記目的を達成する為、本発明は下記の構成より成る。

〔(1)一般式〔I〕〕




[ 11 ]

〔式中、 $R^1, R^2, R^3$ 及び $R^0$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数の1~5直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わし、 $R^3, R^4, R^0$ 及び $R^{10}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表わし、 $R^2$ 及び $R^0$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わし、また、 $R^3$ と $R^0$ は互いに結合してメチレン鎖を形成していても良く、

料の膜を選択的に露光した後、加熱し、現像することにより露光部の前記の膜を除去し、未露光部の前記の膜よりなるフォトレジストパターンを形成することの特徴とするパターン形成方法。」

本発明のレジスト材料は露光エネルギーを出  
来だけ低減させる為、化学増幅を利用したもの  
である。即ち本発明のレジスト材料は露光により  
感光性化合物から発生した酸の雰囲気下、加熱に  
より化学変化を受けてアルカリ可溶性となる上記  
一般式〔I〕で示される樹脂を用いる点に特徴を有  
する新規なレジスト材料である。

本発明で用いられる一般式[Ⅰ]で示される樹脂に於て、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 及び $R^{13}$ で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、弗素、沃素が挙げられ、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基が挙げられ、 $R^3, R^4, R^8, R^{10}$ で示される炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、弗素、沃素が挙げられ、アルキ

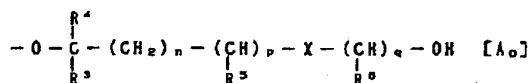
$R^{11}$  は水素原子、シアノ基又は  (但し、 $R^{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1~5 の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数 1~5 の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表わす。) を表わし、 $R^{13}$  は水素原子、シアノ基、水酸基又は  $-COOR^{14}$  (但し、 $R^{14}$  は水素原子、炭素数 1~10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 1~5 の直鎖状又は分枝状のヒドロキシアルキル基又は炭素数 2~10 の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基を表わす。) を表わし、X は単結合又は  $-COO-$  を表わし、k は 1 以上の整数を表わし、l 及び m は夫々独立して 0 又は 1 以上の整数を表わし (但し、 $0.05 \leq \frac{n}{k+1+n} \leq 0.50$ )、n は 0 又は 1~4 の整数を表わし、p 及び q は夫々独立して 0 又は 1~5 の整数 (但し、 $p+q \geq 1$  である) を表わす。]

で示される樹脂と、露光により酸を発生する感光性化合物と、この両者を溶解可能な溶剤とを含んでなることを特徴とするレジスト材料。

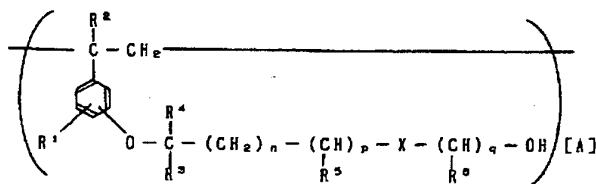
(2)前記レジスト材料を基板上に成膜し、前記材

ル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基が挙げられる。また、 $R^{13}$ で示される炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基のアルキル基、 $R^{14}$ で示される炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のヒドロキシアルキル基のアルキル基及び炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基のアルキル基並びにアルコキシ基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基が挙げられ、 $R^{14}$ で示される炭素数1~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、環状のアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

本発明に係る上記一般式〔I〕で示される樹脂は、  
酸で脱離し得る下記一般式〔A<sub>0</sub>〕



で示される官能基を有する成分、即ち、下記一般式[A]



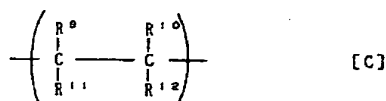
(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>, X, n, p 及び q は前記と同じ。)

で示される成分を含んで成る点に最大の特徴を有する。

一般式[A<sub>0</sub>]で示される官能基の具体例としては、例えば、1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ基、1,1-ジメチル-4-ヒドロキシブトキシ基、1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ基、1,1-ジメチル-5-ヒドロキシヘキシルオキシ基、2-ヒドロキシシクロヘキシルオキシ基、4-ヒドロキシシクロヘキシルオキシ基、1-クロロ-1-メチル-2-ヒドロ

(式中、R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> は前記と同じ。)

で示される成分とから成る場合でも、更に、これに下記一般式[C]

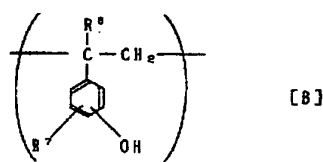


(式中、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup> は前記と同じ。) で示される第三の成分が加わった場合でも、何れにても良い。

一般式[B]で示される成分としては、この成分の使用により100℃以上の加熱、より好ましくは130℃以上の加熱でも樹脂全体が軟化する事を抑止することができる(即ち樹脂全体の耐熱性を向上させる事が出来る)と共に基板との密着性をも改善する事が出来るものであればいずれでも良いが、例えばp-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルクレゾール、p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン等のモノマーに起因する成分が挙げられる。また一般式[C]で示される第三の成分としては例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリ

キシエトキシ基、3-ヒドロキシ-1-メチルプロポキシ基、2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)プロポキシ基、3-(3-ヒドロキシプロポキシカルボニル)-1-メチルプロポキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、露光(酸発生)、加熱により脱離、生成する化合物が液状のアルコール性化合物であり、現像液に対し適度な親和性を有していて、円滑な現像を可能とするものであれば何れにても良い。

本発明に係る樹脂は、上記一般式[A]で示される成分単独から成る場合でも、またこれと下記一般式[B]



以下余白



ル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、p-クロルスチレン、スチレン、フマロニトリル、p-ヒドロキシケイ皮酸エチル等のモノマーに起因する成分が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

本発明に係る樹脂の具体例としては例えば、4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレン重合体、4-(1,1-ジメチル-4-ヒドロキシブトキシ)スチレン重合体、4-(3-(3-ヒドロキシプロポキシカルボニル)-1-メチルプロポキシ)スチレン重合体、4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(2-ヒドロキシシクロヘキシルオキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(4-ヒドロキシシクロヘキシルオキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-4-ヒドロキシブトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-5-ヒドロキシヘキシルオキシ)

スチレンとp-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、4-(1-クロロ-1-メチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(3-ヒドロキシ-1-メチルプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)プロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(3-(3-ヒドロキシプロポキシカルボニル)-1-メチルプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、3-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸メチル共重合体、4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸tert-ブチル共重合体、4-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとスチレン共重合体、4-(1,

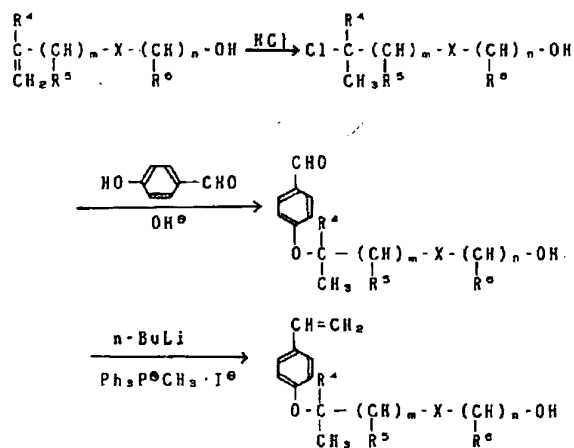
ワレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過氧化物系重合開始剤等の存在下、窒素又はアルゴン気流中、50~110℃で1~10時間重合反応させればよく、反応後は高分子化合物取得法の常法に従って後処理を行ない、これを単離すれば良い。また、本発明に係る樹脂は、モノマーAと要すればモノマーCとを上記同様の条件下で重合(又は共重合)させた後、適当な酸を用いて加熱して任意の割合で官能基[A<sub>0</sub>]を脱離させ、フェノール性水酸基を発現させる方法によっても容易に得ることが出来る。更に、本発明に係る樹脂は、例えばポリビニルフェノール又はp-ヒドロキシスチレンとモノマーCとを上記同様の条件下で共重合させて得たp-ヒドロキシスチレン共重合体に官能基[A<sub>0</sub>]を任意の割合で導入しても得ることが出来る。尚、モノマーAは例えば下記合成経路で容易に得ることが出来る。

以下余白



1-ジメチル-4-ヒドロキシブトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとp-クロルスチレン共重合体、4-(1,1-ジメチル-2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとフマロニトリル共重合体等が挙げられるが勿論これらに限定されるものではない。

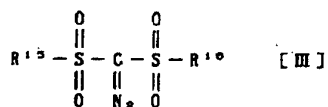
本発明に係る樹脂は、上記一般式[A]で示される成分を生ずるモノマー(以下、モノマーAと略す。)を重合体製造法の常法に従って重合させるか、或は該モノマーと、上記一般式[B]で示される成分を生ずるモノマー(以下、モノマーBと略す。)と、更に、要すれば第三の成分を生ずるモノマー(以下、モノマーCと略す。)とを共重合体製造法の常法に従って共重合させることにより容易に得ることが出来る。即ちモノマーA単独、或は該モノマーとモノマーBと、更に、要すればモノマーCとを例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒中、ラジカル重合開始剤[例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル

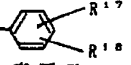


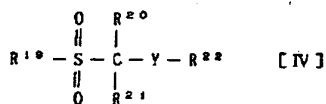
本発明に係る樹脂の重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )は通常1,000~40,000程度、好ましくは3,000~20,000程度である。

本発明で用いられる露光により酸を発生する感光性化合物(以下、「酸発生剤」と略記する。)としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でフォトレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、代

表的なものとしては例えば下記一般式[III]、[IV]、[V]又は[VI]で表わされる化合物が挙げられる。



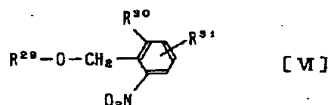
〔式中、 $\text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{16}$ は夫々独立して炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基又は $-(\text{CH}_2)_r$ - (但し、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ニトロ基、水酸基又はシアノ基を表わし、 $r$ は0又は1～5の整数を表わす。)を表わす。〕



〔式中、 $\text{R}^{19}$ は炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、又は

-メチルフェニル基を表わし、 $\text{R}^{20}$

ホネートイオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオンを表わす。〕

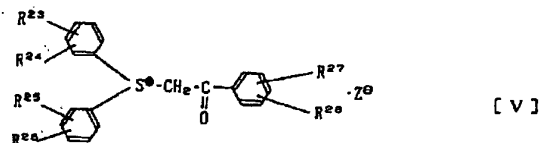


〔式中、 $\text{R}^{23}$ はトリクロルアセチル基、 $p$ -トルエンスルホニル基、 $p$ -トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、 $\text{R}^{20}$ 及び $\text{R}^{21}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。〕

本発明に係る酸発生剤の具体例としては、例えば

-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、 $p$ -トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、トリクロル酢酸2,6-ジニトロベンジル、ビス( $p$ -トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ジフェニル- $p$ -メチルフェナシルスルホニウムパークレート、1- $p$ -トルエンスルホニル-1-メタンスルホニルジアゾメタ

は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表わし、 $\text{R}^{21}$ は水素原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のハロアルキル基を表わし、 $\text{R}^{22}$ は炭素数1～15の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基(置換基は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子)を表わし、 $\text{Y}$ はカルボニル基、スルホニル基又はスルフィニル基を表わす。]



〔式中、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{28}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を表わし、 $\text{Z}^{\ominus}$ はパークロレートイオン、 $p$ -トルエンスル

ホン、ジフェニル-2,5-ジメトキシフェナシルスルホニウム

-トルエンスルホネート、2-メチル-2- $p$ -トルエンスルホニルプロピオフェノン、2- $p$ -トルエンスルホニル-2-シクロヘキシルカルボニルプロパン、2,4-ジメチル-2- $p$ -トルエンスルホニル-3-ペンタノン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(4-メチルチオ)プロピオフェノン等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではないことは言うまでもない。

本発明で用いられる溶剤としては、樹脂と酸発生剤の両者を溶解可能なものであれば何れにても良いが通常は365nm及び248nm付近に吸収を有さないものがより好ましく用いられる。より具体的にはエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸メチル、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はエチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。

本発明に係るレジスト材料を用いてパターン形

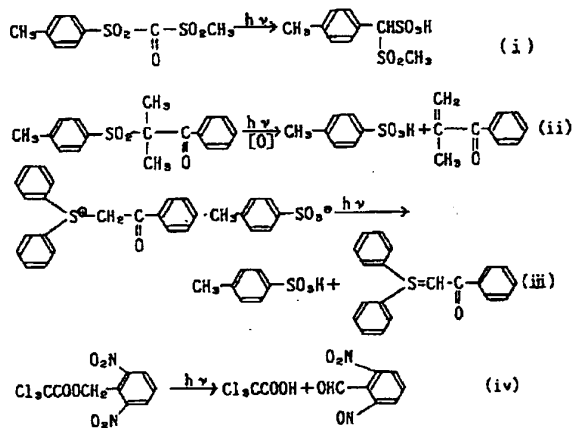
成を行なうには、例えば以下の如く行なえば良い。

本発明に係る化合物を含むレジスト材料をシリコンウエハー等の基板の上に厚みが0.5~2μm程度となるように塗布し(3層の上層として用いる場合には0.1~0.5μm程度)、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間プレバークする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、300nm以下の遠紫外光を露光量(exposure dose) 1~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、0.1~5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬法、パドル(puddle)法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

本発明に係る樹脂と感光性化合物との、ポジ型レジスト材料に於ける混合比としては、樹脂1重量に対して感光性化合物は0.01~0.3重量、好ましくは0.01~0.1重量付近が挙げられる。

また、上記した如き各種パターン形成法に於い

れた部位は例えば下記(i)、(ii)、(iii)又は(iv)で示される光反応に従って酸が発生する。



以下余白



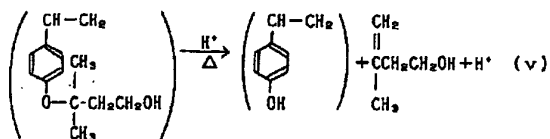
て用いられる現像液としては、レジスト材料に使用する樹脂のアルカリ溶液に対する溶解性に応じて、未露光部は殆ど溶解させず、露光部は溶解させるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すればよく、通常0.01~20%の範囲から選択される。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む溶液が挙げられる。

本発明のレジスト材料はKrFエキシマレーザー光はもとより、i線光露光や電子線照射でも酸が発生し、化学増幅作用することが確認されている。従って本発明のレジスト材料は化学増幅法を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザー光(248.4nm)やi線光(365nm)を用いて、また、電子線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

#### [作用]

本発明の作用について説明すると、先ず、KrFエキシマレーザー光、遠紫外光やi線光等で露光さ

露光工程に続いて加熱処理すると下記(v)の反応式に従って本発明に係る樹脂の官能基(A<sub>0</sub>)が酸により化学変化を受けて樹脂がアルカリ可溶性となり、現像の際、現像液に溶出してくる。一方、この現像の際、化学変化で副生したアルコール化合物が現像を円滑に進めるのに有効に作用する。



他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着性強化の目的で用いた樹脂の親水性基部位を酸発生剤がアルカリ現像液の浸潤から保護するような作用が発現する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行なった場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部の樹脂が基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜はがれを引き起こさず、その結果、良好なコン



トラストを有したポジ型のパターンが形成される。  
また、前記反応式(v)で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量の低減が可能となる。

#### 【実施例】

以下に実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何ら制約を受けるものではない。

#### 参考例 1.

4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体の合成

ポリ(p-ビニルフェノール)10gと3-メチル-3-ブテン-1-オール71gを1,4-ジオキサン100ml中に溶解し、これに硫酸少量を添加して35~40℃で30時間攪拌した。反応後、無水炭酸カリウムを加えて攪拌し、不溶物を濾別した後、大量の石油エーテル中に注入した。次いで析出物を濾取し、得られた結晶をアセトンに溶解させた後、大量の水中に注入、晶出させた。析出物を濾取、乾燥して4-(

介して選択的に露光した(第1図(b))。そして110℃、90秒間ホットプレートでプレベーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た(第1図(c))。この時のポジ型パターンのアスペクト比は約87度の好形状の0.3μmラインアンドスペースであった。また、このレジスト材料膜(1.0μm)のγ特性を第2図に示す。この材料は最小露光量約14mJ/cm<sup>2</sup>という高感度であった。

#### 比較例 1.

公知の方法[H.Houlihanら,Can.J.Chem.,63巻,153頁(1985年)]で合成されたポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)を用いて下記の組成でレジスト材料を調製し、実施例1と同様の実験を行なった。

ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 6.0g  
p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロ

1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体8.0gを白色粉末品として得た。共重合体は<sup>1</sup>H-NMR測定より共重合比率が約1:1であった。また、GPC測定(ポリスチレン換算)より共重合体の重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )は約10,000であった。

#### 実施例 1.

下記の組成からなるレジスト材料を調製した。  
4-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシプロポキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン共重合体(参考例1で得た化合物) 6.0g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

第1図を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでソフトベーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た(第1図(a))。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を

ベンジル 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

その結果、アルカリ現像液で現像した処、未露光部の膜はがれが生じ、ポジ型のパターンは形成出来なかった。

#### 比較例 2.

公知の方法[J.V.Crivello,米国特許第4,603,101号(1986年)]に準じて得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン)を樹脂として用い、それ以外は比較例1と同様にしてレジスト材料を調製し、比較例1と同様の実験を行なった。

その結果、比較例1と同様に現像時に膜はがれが生じ、ポジ型パターンの形成は出来なかった。

#### 【発明の効果】

本発明に係るレジスト材料を400nm以下の光源例えば365nmのi線光、300nm以下の遠紫外光(Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半

第 1 図

導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

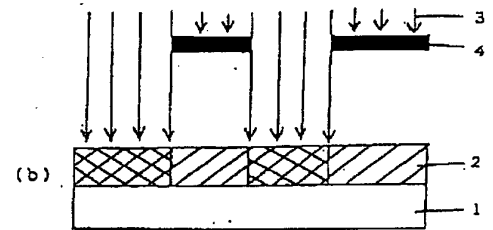
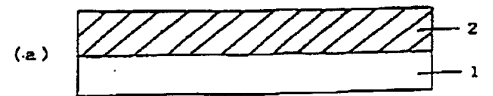
尚、本レジスト材料はi線光や遠紫外光、KrFエキシマレーザ光で特に効果を発揮するが、電子線やX線でも充分使用が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のレジスト材料を用いたパターン形成方法の工程断面図、第2図は実施例1で得られた本発明のレジスト材料の $\gamma$ 特性図を夫々示す。 1…基板、2…本発明のレジスト材料膜、

3…KrFエキシマレーザ光、4…マスク、5…従来のレジスト材料膜、2a…樹脂パターン。

特許出願人 和光純薬工業株式会社



手続補正書

平成3年6月6日

特許庁長官 閣下

1. 事件の表示

平成2年特許願第224061号

2. 発明の名称

新規なレジスト材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 541

住所 大阪府大阪市中央区道修町三丁目1番2号

名称 和光純薬工業株式会社

代表者 田中幹晃

4. 補正命令の日付

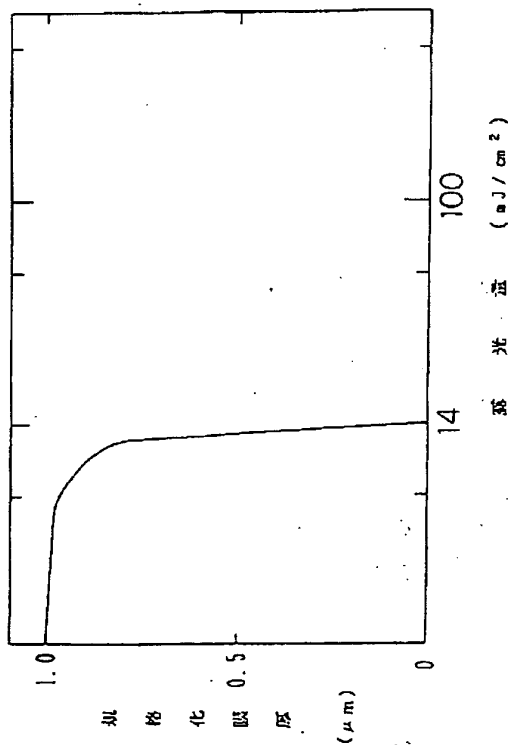
自 発

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

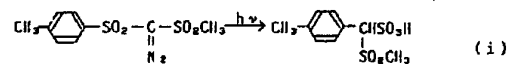
第 2 図



(1)明細書7頁7行目から8行目にかけて記載の「KrFエキシマレーザー光」を「KrFエキシマレーザー光」と補正する。

(2)明細書25頁18行目から19行目にかけて記載の「ジフェニル-P-メチルフェナシルスルホニウムパークレート」を「ジフェニル-P-メチルフェナシルスルホニウムパークロレート」と補正する。

(3)明細書29頁記載の反応式(i)を下記の通り補正する。



(4)明細書32頁4行目から5行目にかけて記載の「(ポリスレン換算)」を「(ポリスチレン換算)」と補正する。

以 上